

10/542018

JC20 Rec'd PCT/PTO 11 JUL 2005

DOCKET NO.: 274523US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshiyuki TANIGUCHI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/00102

INTERNATIONAL FILING DATE: January 9, 2004

FOR: METHOD FOR PRESERVING CATALYST

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2003-003115	09 January 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/00102. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

2579

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03. 2. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 0 3 1 1 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 0 3 1 1 5]

出 願 人 三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

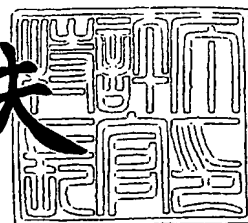
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P021754

【提出日】 平成15年 1月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 23/16

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

【氏名】 谷口 芳行

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 黒田 徹

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

【氏名】 竹沢 英泰

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

【氏名】 加峯 靖弘

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒の保存方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応開始前、あるいは、反応停止中において、反応器内に保持されたリン、モリブデンおよびバナジウムを含有するリンーモリブデンーバナジウム系触媒を、触媒乾燥重量 1 g 当たりの含水量が 30 mg 以下の状態に保つ触媒の保存方法。

【請求項 2】 前記触媒の保持温度が 15℃以上、150℃以下であり、かつ、

前記反応器内のガス中の水分量が 0.5 容積%以下である請求項 1 に記載の触媒の保存方法。

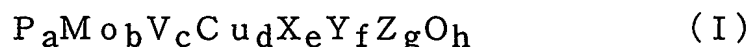
【請求項 3】 前記触媒の温度を 15℃以上、150℃以下に保持し、かつ、

前記反応器内に、水分量が 0.5 容積%以下で触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを流通させる請求項 2 に記載の触媒の保存方法。

【請求項 4】 前記反応器内に流通させるガスが、不活性ガスまたは酸化性ガスである請求項 3 に記載の触媒の保存方法。

【請求項 5】 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒が、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用される触媒である請求項 1～4 のいずれかに記載の触媒の保存方法。

【請求項 6】 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒が、下記式 (I) で表わされる請求項 1～5 のいずれかに記載の触媒の保存方法。



(式 (I) 中、P、Mo、V、Cu および O は、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、X はアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の元素を示し、Y は鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の元素を示し、Z は

カリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、g および h は各元素の原子比率を表し、 $b=12$ のとき $a=0.5\sim 3$ 、 $c=0.01\sim 3$ 、 $d=0.01\sim 2$ 、 $e=0\sim 3$ 、 $f=0\sim 3$ 、 $g=0.01\sim 3$ であり、h は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

【請求項 7】 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒を暗所に保存する請求項 1～6 のいずれかに記載の触媒の保存方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒の保存方法に関し、より詳しくは、リンーモリブデンーバナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応器内に触媒を充填した後、あるいは、運転を停止している間に、触媒が劣化するのを防止して保存する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、リン、モリブデンおよびバナジウムを含有するリンーモリブデンーバナジウム系触媒は、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する方法などにおいて使用されている。工業的には、リンーモリブデンーバナジウム系触媒を多管式熱交換型反応器に充填し、固定床方式、反応温度 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 程度でメタクロレインからメタクリル酸は製造されている。

【0003】

リンーモリブデンーバナジウム系触媒は、比較的長時間にわたって反応に使用されるが、反応中に経時劣化することが知られている。触媒は、工業的見地および経済的見地から、触媒活性を長期にわたって安定に維持できることが望ましい。このため、触媒の調製方法や触媒組成について改良が重ねられている。

【0004】

また、劣化した触媒を再生させる方法も種々提案されている。例えば、特許文献 1 には、活性の劣化した触媒を水性媒体中に分散せしめ、含窒素ヘテロ環化合

物で処理する触媒の再生方法が開示されている。また、特許文献2には、使用した触媒を、酸化剤または酸化方法の作用および酢酸および／またはそのアンモニウム塩が添加されたアンモニア水溶液の溶解作用、その後の乾燥およびか焼により再生する方法において、金属成分の含量を定量的に測定し、この含量をそれぞれ初期の値になるように補充することを特徴とする触媒の再生方法が開示されている。特許文献1および2に記載の方法はいずれも、触媒を反応器から取り出して再生させる方法である。

【0005】

一方、反応器内で触媒を再生させる方法も種々提案されている。例えば、特許文献3には、活性の低下した触媒を水蒸気分圧10vol%以上の気流中で70～240℃の温度で処理する触媒の再生方法が開示されている。特許文献4には、触媒活性の劣化した触媒を反応管内で再生するに際し、分子状酸素を少なくとも0.1容量%含有する酸化性ガス流通下、300～410℃の温度で0.5～50時間熱処理する劣化触媒の再生法が開示されている。

【0006】

また、特許文献5には、炭素数4の炭化水素を酸化して無水マレイン酸を製造する方法において使用したバナジウムとリンとの複合酸化物から成る触媒を、300～600℃にて、触媒1g当たり0.02～30gの量の水蒸気と接触させる触媒の再生方法が開示されている。特許文献6には、アクロレインまたはアクロレイン含有の反応原料ガスを接触気相酸化してアクリル酸を製造する工程で触媒活性が低下したモリブデン-バナジウム系酸化触媒を、少なくとも3容量%の分子状酸素および少なくとも0.1容量%の水蒸気を含む混合ガスの流通下に、300～450℃の範囲の温度で熱処理する触媒の再生方法が開示されている。

【0007】

触媒の劣化を防止し、長期にわたって触媒を安定に使用することは、工業的に重要である。

【0008】

【特許文献1】

特開昭 60-232247 号公報

【特許文献 2】

特開平 6-233938 号公報

【特許文献 3】

特開昭 58-156351 号公報

【特許文献 4】

特開平 6-7685 号公報

【特許文献 5】

特開平 8-332387 号公報

【特許文献 6】

特開平 6-262081 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、リン-モリブデン-バナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応器内に保持された触媒の反応開始前、あるいは、反応停止中における劣化を防止することができる、簡便な触媒の保存方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の本発明により達成できる。

(1) 反応開始前、あるいは、反応停止中において、反応器内に保持されたリン、モリブデンおよびバナジウムを含有するリン-モリブデン-バナジウム系触媒を、触媒乾燥重量 1 g 当たりの含水量が 30 mg 以下の状態に保つ触媒の保存方法。

(2) 前記触媒の保持温度が 15℃以上、150℃以下であり、かつ、前記反応器内のガス中の水分量が 0.5 容積%以下である前記 (1) の触媒の保存方法。

(3) 前記触媒の温度を 15℃以上、150℃以下に保持し、かつ、前記反応器内に、水分量が 0.5 容積%以下で触媒性能を低下させる成分を実

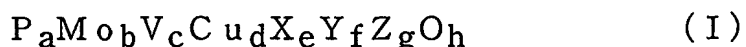
質的に含まないガスを流通させる前記(2)の触媒の保存方法。

(4) 前記反応器内に流通させるガスが、不活性ガスまたは酸化性ガスである前記(3)の触媒の保存方法。

(5) 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒が、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用される触媒である前記(1)～(4)のいずれかの触媒の保存方法。

(6) 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒が、下記式(I)で表わされる前記(1)～(5)のいずれかの触媒の保存方法。

【0011】



(式(I)中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5～3、c=0.01～3、d=0.01～2、e=0～3、f=0～3、g=0.01～3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

(7) 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒を暗所に保存する前記(1)～(6)のいずれかの触媒の保存方法。

【0012】

【発明の実施の形態】

反応器内に充填された触媒を用いて目的物を連続的に製造するプロセスにおいては、触媒の充填から反応開始まで、あるいは、休転中(反応停止中)など、反応を行わない状態で反応器内に触媒を保持することがある。メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際などに使用されるリンーモリブデンー

バナジウム系触媒は、反応中に活性低下、さらには失活が生じる以外に、このような反応開始前、あるいは、反応停止中においても、触媒の活性が低下する場合がある。

【0013】

本願発明者は、反応開始前、あるいは、反応停止中における触媒の活性低下の原因が触媒の吸湿によることを見出した。また、一旦吸湿により活性が低下した触媒は、単に乾燥空气中で再乾燥しても活性が戻らないことも見出した。

【0014】

本発明においては、リン-モリブデン-バナジウム系触媒を触媒乾燥重量 1 g 当たりの含水量が 30 mg 以下 (0 mg も含む) の状態に保つことにより、反応開始前、あるいは、反応停止中における触媒の活性低下を防止し、その結果、長期にわたって触媒を安定に使用することを可能にしている。

【0015】

リン-モリブデン-バナジウム系触媒の含水量を上記範囲内に保つためには、触媒の保持温度、および、触媒と接触するガス中の水分量が重要である。

【0016】

触媒の保持温度は、通常、触媒製造時の焼成温度以下、好ましくは反応温度以下、より好ましくは 150℃ 以下である。なお、焼成温度は通常 300～500℃ 程度、反応温度は通常 300～400℃ 程度である。また、触媒の保持温度は通常 0℃ 以上であり、好ましくは 15℃ 以上である。触媒の保持温度は、触媒の熱安定性、経済的観点から、あまりに高温にしないことが好ましい。

【0017】

反応器内のガス中の水分量は 1 容積% 以下 (0 容積% も含む) が好ましく、0.5 容積% 以下がより好ましい。

【0018】

反応器内のガス中の水分量を上記範囲内に保つ方法としては、例えば、水分の含有量が 1 容積% 以下、好ましくは 0.5 容積% 以下で、触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを反応器内に流通させる方法が挙げられる。この方法は、大掛かりな工事を必要とせず、また、機器の損傷あるいはシール不良部分

があったとしても外気が反応器内に入る可能性が低い。触媒性能を低下させる成分としては、例えば、ハロゲン、ハロゲン含有化合物、硫黄含有化合物などが挙げられる。

【0019】

反応器内に流通させる、触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスとしては、不活性ガス、酸素を含有する酸化性ガスなどが挙げられる。具体的には、空気、酸素、窒素、燃焼ガスなどが挙げられる。これらのガスは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。酸素を含有する場合、酸素濃度は特に限定されないが、経済性、安全性などの点から10～30容積%が好ましい。反応器内に流通させるガスとしては、コストなどの点から、空気を用いることが好ましい。

【0020】

反応器内に流通させるガス中の水分量は、例えば、ガスを一度低温にし、その温度での飽和蒸気量までガス中の水分量を低減させることにより調整することができる。また、ガス中の水分量が少ない計器用空気、計装用空気などをそのまま使用することもできる。

【0021】

反応器内に流通させるガス量としては、外気が反応器内に入らない量であれば特に制限されない。反応器内に流通させるガス量は、反応器の密閉性、経済性、作業性などを考慮して適宜決めることができる。

【0022】

また、反応器内のガス中の水分量を上記範囲内に保つ方法としては、他に、反応器内を水分の含有量が0.5容積%以下の実質的に反応性のないガスで満たした後、反応器のガスの入口側および出口側の配管に閉止板などを挿入し、密閉する方法が挙げられる。

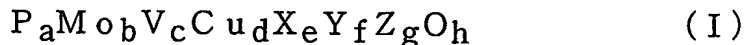
【0023】

本発明においては、触媒の活性劣化をより抑制できる点から、反応器内を暗所にしてリン-モリブデン-バナジウム系触媒を保存することが好ましい。

【0024】

本発明で用いるリンーモリブデンーバナジウム系触媒は、リン、モリブデンおよびバナジウムを含有するものであれば特に限定されないが、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用されるリンーモリブデンーバナジウム系触媒である場合により良好な結果が得られる。特に、下記式 (I) で表わされるリンーモリブデンーバナジウム系触媒である場合に、より良好な結果が得られる。

【0025】



(式 (I) 中、P、Mo、V、Cu および O は、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、X はアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の元素を示し、Y は鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の元素を示し、Z はカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、g および h は各元素の原子比率を表し、 $b=12$ のとき $a=0.5\sim 3$ 、 $c=0.01\sim 3$ 、 $d=0.01\sim 2$ 、 $e=0\sim 3$ 、 $f=0\sim 3$ 、 $g=0.01\sim 3$ であり、h は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

【0026】

【実施例】

以下、本発明を実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0027】

実施例、比較例および参考例中の「部」は「質量部」を意味する。また、「%」は断りが無い限り「容量%」を意味する。

【0028】

メタクロレインの反応率、メタクリル酸の選択率、メタクリル酸の収率、および、触媒の含水量は以下のように定義される。

【0029】

メタクロレインの反応率 (%) = $B/A \times 100$

メタクリル酸の選択率 (%) = $C/B \times 100$

メタクリル酸の収率 (%) = $C/A \times 100$

触媒の含水量 (mg/g) = D/E

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数を表す。Dは触媒中の水分の重量 (mg)、Eは乾燥状態での触媒重量、すなわち触媒乾燥重量 (g) を表す。

【0030】

生成物の分析は、ガスクロマトグラフィーにより行なった。触媒の含水量は、参考例では触媒調製後の触媒について、実施例および比較例では反応器内に同条件で保持した触媒について、触媒重量を測定した後、乾燥させて重量（触媒乾燥重量）を測定し、その差を触媒中の水分の重量として上記の式から求めた。

【0031】

〔参考例1〕

パラモリブデン酸アンモニウム 100部、メタバナジン酸アンモニウム 2.8部および硝酸カリウム 4.8部を純水 100部に溶解した。この溶液を攪拌しながら、85重量%リン酸 8.2部を純水 10部に溶解した溶液を加え、さらにテールル酸 1.1部を純水 20部に溶解した溶液と、三酸化アンチモン 5.4部とを加えて 95℃に昇温した。これに、硝酸銅 4.5部および硝酸第二鉄 3.8部を純水 30部に溶解した溶液を加え、この混合液を 100℃で加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃で 16時間乾燥した後、加圧成型し、空気流通下に 380℃で 5時間熱処理してリン-モリブデン-バナジウム系触媒を得た。この触媒の酸素以外の元素組成は、

$Mo_{12}P_{1.5}V_{0.5}Fe_{0.2}Cu_{0.4}Sb_{0.8}K_{1.0}Te_{0.1}$

であった。触媒の含水量は 3.7 mg-H₂O/g-触媒（乾燥）であった。

【0032】

この触媒を内径 16.1 mm、長さ 600 mm のステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン 6%、酸素 11%、水蒸気 30% および窒素 53% からなる反

応ガスを、常圧下、反応温度 285℃、接触時間 3.8 秒で通じ、気相酸化反応を行なった。生成物を捕集して分析した結果、メタクロレインの反応率は 87.8%、メタクリル酸の選択率は 87.5%、メタクリル酸の収率は 76.8%であった。

【0033】

〔実施例 1〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、10 日間、触媒層の温度を 20℃に保持しながら、水分量 0.3%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。10 日間保持後の触媒の含水量は 5.6 mg-H₂O/g-触媒 (乾燥) であった。

【0034】

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 87.0%、メタクリル酸の選択率は 88.2%、メタクリル酸の収率は 76.7%であった。

【0035】

〔実施例 2〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、40 日間、触媒層の温度を 15℃に保持しながら、水分量は 0%の計器用空気 (露点 -35℃) を単位触媒重量 (g) 当たり 0.6 L/Hr 流通させた。40 日間保持後の触媒の含水量は 3.8 mg-H₂O/g-触媒 (乾燥) であった。

【0036】

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 86.6%、メタクリル酸の選択率は 88.1%、メタクリル酸の収率は 76.3%であった。

【0037】

〔実施例 3〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、20 日間、触媒層の温度を 30℃に保持しながら、水分量 0

、2%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。20日間保持後の触媒の含水量は 4.2 mg-H₂O/g-触媒 (乾燥) であった。

【0038】

この触媒を用いて参考例1と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は86.2%、メタクリル酸の選択率は88.6%、メタクリル酸の収率は76.4%であった。

【0039】

〔比較例1〕

参考例1で調製した触媒と同じ触媒を、参考例1と同じステンレス製反応管に充填した。そして、16時間、触媒層の温度を15℃に保持しながら、水分量0.9%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。16時間保持後の触媒の含水量は 44.3 mg-H₂O/g-触媒 (乾燥) であった。

【0040】

この触媒を用いて参考例1と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は77.4%、メタクリル酸の選択率は88.2%、メタクリル酸の収率は68.3%であった。

【0041】

〔比較例2〕

参考例1で調製した触媒と同じ触媒を、参考例1と同じステンレス製反応管に充填した。そして、10日間、触媒層の温度を30℃に保持しながら、水分量0.9%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。10日間保持後の触媒の含水量は 63.7 mg-H₂O/g-触媒 (乾燥) であった。

【0042】

この触媒を用いて参考例1と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は60.3%、メタクリル酸の選択率は80.2%、メタクリル酸の収率は48.4%であった。

【0043】

〔比較例3〕

参考例1で調製した触媒と同じ触媒を、参考例1と同じステンレス製反応管に

充填した。そして、比較例 1 と同様に、16 時間、触媒層の温度を 15℃に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。

【0044】

この触媒を、水分量ほぼ 0%の計装用空気流通下、280℃で 5 時間乾燥処理した。乾燥後の触媒の含水量は 4.0 mg-H₂O/g-触媒 (乾燥) であった。

【0045】

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 77.7%、メタクリル酸の選択率は 88.5%、メタクリル酸の収率は 68.8%であった。

【0046】

〔比較例 4〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、比較例 2 と同様に、10 日間、触媒層の温度を 30℃に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。

【0047】

この触媒を、水分量ほぼ 0%の計装用空気流通下、280℃で 5 時間乾燥処理した。乾燥後の触媒の含水量は 6.8 mg-H₂O/g-触媒 (乾燥) であった。

【0048】

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 62.1%、メタクリル酸の選択率は 81.4%、メタクリル酸の収率は 50.5%であった。

【0049】

参考例 1、実施例 1～3 および比較例 1～4 の結果を表 1 に示す。

【0050】

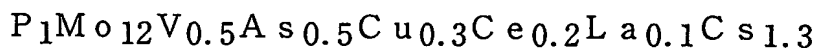
【表1】

	参考例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
保持条件								
触媒層温度 (°C)	---	20	15	30	15	30	15	30
流通ガス量 (L/Hr)	---	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ガス中水分濃度 (%)	---	0.3	~0	0.2	0.9	0.9	0.9	0.9
保持時間	---	10日間	40日間	20日間	16時間	10日間	16時間	10日間
含水量 (mg/g)	3.7	5.6	3.8	4.2	44.3	63.7	44.3	63.7
再乾燥条件								
温度 (°C)	---	---	---	---	---	---	280	280
時間 (Hr)	---	---	---	---	---	---	5	5
再乾燥後の含水量 (mg/g)	---	---	---	---	---	---	4.0	6.8
反応成績								
メタクロレンの反応率 (%)	87.8	87.0	86.6	86.2	77.4	60.3	77.7	62.1
メタクリル酸の選択率 (%)	87.5	88.2	88.1	88.6	88.2	80.2	88.5	81.4
メタクリル酸の収率 (%)	76.8	76.7	76.3	76.4	68.3	48.4	68.8	50.5

〔参考例2〕

パラモリブデン酸アンモニウム63.52部、メタバナジン酸アンモニウム17.5部および硝酸セシウム7.60部を純水200部に70℃で溶解した。こ

の溶液を攪拌しながら、60重量%ヒ酸3.55部を純水10部に溶解した溶液を加え、さらに85重量%リン酸3.46部を純水10部に溶解した溶液を加えて95℃に昇温した。これに、硝酸銅2.17部を純水10部に溶解した溶液、硝酸セリウム2.60部および硝酸ランタン1.30部を純水20部に溶解した溶液を順次加え、この混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥した後、加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取して、空気流通下に380℃で5時間熱処理してリン-モリブデン-バナジウム系触媒を得た。この触媒の酸素以外の元素組成は、



であった。触媒の含水量は3.8mg-H₂O/g-触媒（乾燥）であった。

【0051】

この触媒を内径16.1mm、長さ600mmのステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン6%、酸素11%、水蒸気30%および窒素53%からなる反応ガスを、常圧下、反応温度270℃、接触時間3.6秒で通じ、気相酸化反応を行なった。生成物を捕集して分析した結果、メタクロレインの反応率は89.8%、メタクリル酸の選択率は87.6%、メタクリル酸の収率は78.7%であった。

【0052】

〔実施例4〕

参考例2で調製した触媒と同じ触媒を、参考例2と同じステンレス製反応管に充填した。そして、10日間、触媒層の温度を30℃に保持しながら、水分量0.5%の空気を単位触媒重量（g）当たり0.3L/Hr流通させた。10日間保持後の触媒の含水量は15.2mg-H₂O/g-触媒（乾燥）であった。

【0053】

この触媒を用いて参考例2と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は89.5%、メタクリル酸の選択率は88.0%、メタクリル酸の収率は78.8%であった。

【0054】

〔実施例 5〕

参考例 2 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 2 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、4 日間、触媒層の温度を 30℃に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。4 日間保持後の触媒の含水量は 28.5 mg-H₂O/g-触媒 (乾燥) であった。

【0055】

この触媒を用いて参考例 2 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 89.1%、メタクリル酸の選択率は 87.8%、メタクリル酸の収率は 78.2% であった。

【0056】

〔比較例 5〕

参考例 2 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 2 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、1 日間、触媒層の温度を 10℃に保持しながら、水分量 0.5%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。1 日間保持後の触媒の含水量は 45.3 mg-H₂O/g-触媒 (乾燥) であった。

【0057】

この触媒を用いて参考例 2 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 78.6%、メタクリル酸の選択率は 86.2%、メタクリル酸の収率は 67.8% であった。

【0058】

参考例 2、実施例 4、5 および比較例 5 の結果を表 2 に示す。

【0059】

【表2】

	参考例2	実施例4	実施例5	比較例5
保持条件				
触媒層温度 (°C)	---	30	30	10
流通ガス量 (L/Hr)	---	0.3	0.3	0.3
ガス中水分濃度 (%)	---	0.5	0.9	0.5
保持時間	---	10日間	4日間	1日間
含水量 (mg/g)	3.8	15.2	28.5	45.3
再乾燥条件				
温度 (°C)	---	---	---	---
時間 (Hr)	---	---	---	---
再乾燥後の含水量 (mg/g)	---	---	---	---
反応成績				
メタクロレンの反応率 (%)	89.8	89.5	89.1	78.6
メタクリル酸の選択率 (%)	87.6	88.0	87.8	86.2
メタクリル酸の収率 (%)	78.7	78.8	78.2	67.8

【0060】

【発明の効果】

本発明によれば、リンーモリブデンーバナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応器内に保持された触媒の反応開始前、あるいは、反応停止中における劣化を簡便な方法で防止することができる。その結果、長期にわたって触媒を安定に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リン、モリブデンおよびバナジウムを含有するリンーモリブデンーバナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応器内に保持された触媒の反応開始前、あるいは、反応停止中における劣化を防止することができる、簡便な触媒の保存方法を提供する。

【解決手段】 反応開始前、あるいは、反応停止中において、反応器内に保持されたリンーモリブデンーバナジウム系触媒を、触媒乾燥重量 1 g 当たりの含水量が 30 mg 以下の状態に保つ。

【選択図】 なし

特願 2003-003115

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日

1998年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名

三菱レイヨン株式会社